Beiträge zur Hydrolyse und Sulfolyse der Zellulose

Schrift zur Erlangung
der Würde eines Doktor-Ingenieurs
eingereicht von

Dipl.-Ing. Hermann Mühlmeister
aus HANNOVER.

Genehmigt von der
Königlichen Technischen Hochschule zu Hannover.

Alfeld (Leine) 1913
Buchdruckerei F. Stegen (Chr. Jenssen & Sohn).

Referenten: Geh. Regierungsrat Professor Dr. H. Ost.
Geh. Regierungsrat Professor Dr. K. Seubert.

Meinen Eltern.

Vorliegende Arbeit wurde im Chemisch Technischen Institut der Königlichen Technischen Hochschule zu Hannover ansgeführt

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Regierungsrat Professor Dr. Ost darf ich auch an dieser Stelle den aufrichtigsten Dank sagen für seine wertvollen Anregungen und wohlwollende Förderung meiner Arbeit.

Einleitung.

Vorliegende Arbeit setzt sich zum Ziel, die von Ost und Wilkening[1] wieder aufgenommenen Arbeiten über die Hydrolyse der Zellulose mit hochprozentiger Schwefelsäure und die dabei auftretenden Zwischenprodukte fortzusetzen, zu erweitern und auf Grund der hierbei gewonnenen Ergebnisse die Verzuckerung mit verdünnten Säuren noch von mehreren Gesichtspunkten aus zu untersuchen.

Angewandte Analysenmethoden.

a. Wasserbestimmungen.

Besondere Proben der zu untersuchenden Zellulose-Materialien wurden bei 125° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Diese Methode ließ sich nicht anwenden bei den zahlreichen, Schwefelsäure enthaltenden Körpern, da bei diesen bereits eine Verkohlung bei 50° eintrat. Mit hinreichender Genauigkeit gelang es jedoch, allerdings unter erheblichem Zeitaufwande, diese Proben im Vakuum über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz bei etwa 30°—35° zu trocknen. Wie Tabelle 1 zeigt, herrscht zwischen den nach beiden Methoden erzielten Werten genügende Übereinstimmung.

Tabelle 1.
Feuchtigkeitsbestimmungen.

Material	Hohe Temperatur			Vakuum	
	Temp.	Dauer Std.	Wasser %	Dauer Tage	Wasser %
Kochrückstand von Amyloid	125°	6	6.83	14	6.65
Kochrückstand von Hydrozellulose	125°	6	5.62	14	5.65

b. Kupferzahlen.

Im Anfange der Arbeit wurden die Bestimmungen des Reduktionswertes von Lösungen gegenüber der Fehling'schen Lösung nach der von Allihn angegebenen Methode ausgeführt, und die Dextrose-Werte aus den Zahlen der Allihn'schen Tabelle berechnet.

Die späterhin nötig werdenden Bestimmungen von Kupferzahlen fester Körper nach Schwalbe wurden nach einer von Ost erprobten vereinfachten Anweisung ausgeführt:

Etwa 1 g Substanz wird mit 50 ccm Fehling-Soxleth'scher Lösung und 15 ccm Wasser 15 Minuten auf freier Flamme im Erlenmeyer-Kolben gekocht, an der Saugpumpe durch ein geräumiges Filtrierröhrchen mit Platinkonus und Asbestfilterschicht filtriert und heiß bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gewaschen. Das ausgeschiedene Kupferoxydoxydul wird mit verdünnter heißer Salpetersäure gelöst, mit Schwefelsäure abgeraucht und in schwefelsaurer Lösung elektrolysiert.

Zur gleichzeitig vorzunehmenden Bestimmung des von dem Zellstoff resorbierten Alkalioxydkupfers (des Schwalbe'schen Hydratkupfers) wird die gleiche Menge Substanz mit der gleichen Lösung $^1/_2$ Stunde kalt getränkt, durch ein gleiches Filter genutscht und zur Vermeidung von Reduktion zunächst kalt, dann heiß gewaschen. Das gebundene Kupfer wird ebenso gelöst und bestimmt wie oben.

Die gefundenen g Kupfer, bezogen auf 100 g trockene Substanz, ergeben die Kupferzahl bezw. Alkalioxydkupferzahl des betreffenden Kohlehydrats.

Die korrigierte Kupferzahl ergibt sich durch Subtraktion der zweiten von der ersten.

Schwalbe äußert das Bedenken, daß die Asbestschicht Alkalioxydkupfer wie die Baumwolle zurückhalten und dadurch das Ergebnis fehlerhaft beeinflussen könne. Blinde Versuche bestätigten diese Ansicht nicht; aber selbst wenn ein ungenügend vorbereiteter Asbest Kupfer zurückhalten sollte, wäre eine Korrektur leicht dadurch möglich, daß die

Filterschichten bei beiden Bestimmungen gleichmäßig dimensioniert werden. Meines Erachtens ist jedoch diese Gefahr bei Asbest nicht so groß, wie bei den von Schwalbe und seinen Schülern benutzten großen Filtrierpapierscheiben.

Zum Vergleich der beiden Reduktionswertbestimmungen wurde eine Versuchsreihe mit reiner Dextroselösung verschiedener Konzentration (0.05%—0.6%) durchgeführt. Die Kupferzahlen mit 15 Minuten Kochdauer waren etwas höher als die in 2 Minuten erhaltenen; ein Einfluß der verschiedenen Konzentration auf diesen Unterschied wurde nicht beobachtet.

I. Lösung und Hydrolyse der Zellulose.

Die erste wissenschaftlich belegte Mitteilung über eine vollständige Hydrolyse der Zellulose zu Dextrose durch Schwefelsäure gab Flechsig[3]. Seine Resultate sind mehrfach angezweifelt, zuletzt von Schwalbe und Schulz[4]; sie stimmen aber im wesentlichen mit den Ergebnissen von Ost und Wilkening und mir überein.

Flechsig löste Baumwolle in der achtfachen Menge Sehwefelsäure von 72%, verdünnte nach einer Stunde mit der gleichen Menge Wasser und nach 24 Stunden so weit, daß eine Lösung von 2½% Schwefelsäure und 0.5% Zellulose resultierte, die durch fünfstündiges Kochen am Rückflußkühler zu Traubenzucker hydrolysiert wurde. Es gelang Flechsig, nach dieser Methode 98% vom Gewichte der Baumwolle = 88.3% der theoretischen Ausbeute als Traubenzucker nachzuweisen, bestimmt durch Reduktionsvermögen und indentifiziert durch Polarisation.

Ost und Wilkening ersetzten das fünfstündige Erhitzen am Rückflußkühler durch zweistündiges Kochen bei 110 bis 120° im Autoklaven. Sie veröffentlichten mehrere Tabellen, aus denen die quantitative Verzuckerung durch Ausbeuten

von 110 % — 113 % vom Gewichte der angewandten Zellulose gegenüber 111.1 % der theoretisch möglichen Ausbeute bewiesen wird, neben geringen Mengen organischer Säuren.

Diese nur mit Baumwollcellulose durchgeführten Versuche wurden von mir ergänzt durch die Verzuckerung folgender zellulosehaltiger Materialien:

1. Nitrierwolle Troisdorf
2. Entfettete Verbandwatte
3. Reife amerikanische Roh-Baumwolle
4. Amerikanische Linters (Unreife Baumwolle)
5. Chardonnet-Seide
6. Kupfer-Seide (Elberfeld)
7. Viskose-Seide (Sydowsaue)
8. Ritter-Kellner Zellstoff (Aschaffenburg)
9. Strohstoff (Weissenfels).

Nach Flechsig wurden etwa 2 g der Zellulose in 65 oder 70prozentiger Schwefelsäure gelöst und im Autoklaven 2 Stunden bei 118—120° verzuckert. Um Verluste durch Neutralisieren und Eindampfen zu vermeiden, wurde die rohe verzuckerte Lösung mit etwas Blutkohle entfärbt, aufgefüllt und die Bestimmung der Dextrose nach Fehling-Allihn in der schwach schwefelsauren Lösung vorgenommen. Blinde Versuche an reiner mit Schwefelsäure versetzter Dextroselösung hatten gezeigt, daß eine geringe Beeinträchtigung der Kupferreduktion innerhalb der Versuchsfehlergrenze liegt. Die gefundenen Werte zeigt Tabelle 2; durchweg wird durch Reduktionsbestimmung eine vollständige Verzuckerung nachgewiesen.

Wesentlich ist nun die Frage, ob der in der Tabelle durch Reduktion nachgewiesene Zucker auch wirkliche Glukose ist. Zu ihrer Beantwortung wurde eine zweite Versuchsreihe mit denselben Materialien durchgeführt:

Etwa 10 g Zellulose wurde mit der acht- bis zehnfachen Menge Schwefelsäure nach Flechsig gelöst, auf 2 prozentige Schwefelsäure verdünnt und im Autoklaven mit Porzellaneinsatz im Wasserbad in mehreren Portionen wie vorher verzuckert. Die sauren Zuckerlösungen (etwa 9 l) wurden

Tabelle 2.

Verzuckerungen.

No.	Zellulose Art	Zellulose Menge	Säure Konz.	Säure Menge	Erhaltene Dextrose, bestimmt durch Reduktion: Menge	Prozent der angewandt Zellulose
1	Baumwolle Troisdorf	1.399 g	70 %	15 ccm	1.512 g	108.1
					1.524 g	108.9
3	Amerikanische reife Rohbaumwolle	2.675 g	65 %	30 ccm	2.96 g	110.7
		2.669 g	70 %	30 ccm	2.88 g	107.9
4	Amerikanische Linters	2.587 g	65 %	30 ccm	2.88 g	111.3
		2.667 g	70 %	30 ccm	2.93 g	109.9
5	Chardonnet-Seide	1.732 g	65 %	20 ccm	1.928 g	111.1
		1.732 g	70 %	20 ccm	1.928 g	111.1
6	Kupfer-Seide	2.679 g	65 %	30 ccm	3.030 g	113.1
		2.679 g	70 %	30 ccm	3.030 g	113.1
7	Viskose-Seide	2.643 g	65 %	30 ccm	3.04 g	115.0
		2.643 g	70 %	30 ccm	3.07 g	116.1
8	Ritter-Kellner Zellstoff	1.830 g	70 %	25 ccm	2.00 g	109.3
		1.830 g	75 %	25 ccm	2.04 g	111.4
9	Strohstoff	1.835 g	70 %	25 ccm	2.04 g	111.1
		1.835 g	75 %	25 ccm	2.11 g	115.0

mit überschüssigem reinem gefälltem kohlensaurem Kalk neutralisiert und unter reichlichem Auswaschen mit heißem Wasser abgenutscht. Die neutrale Zuckerlösung wurde bei 60 bis 70° auf dem Wasserbade auf 350 ccm eingeengt, unter Entfärbung mit Blutkohle vom auskrystallisierten schwefelsaurem Kalk abfiltriert und auf 500 ccm gestellt. Diese Lösung diente zur Vornahme der weiteren Versuche zur Identifizierung der Dextrose.

a. Durch Reduktion nach Allihn wurde der Zucker als Dextrose bestimmt; auf diese Zahl beziehen sich alle übrigen Angaben.

b. Gärversuch: Je 200 ccm der Zuckerlösung = etwa 4 g Zellulose wurden mit 10 g frischer, ausgewaschener und

abgepreßter, untergäriger Bierhefe, 10 ccm Nährlösung, enthaltend je 0.3 g K_2HPO_4 und $(NH_4)_2HPO_4$ und 6 ccm $\frac{n}{1}$ Schwefelsäure versetzt und bei 26° drei Tage vergoren. Die Gärung setzte gleich nach dem Anstellen sehr lebhaft ein. Nach Neutralisation der Maische mit Barhythydrat wurden 100 ccm abdestilliert, ihre Dichte mit der Mohr'schen Wage bestimmt und der Alkoholgehalt nach der Tafel von Windisch[5] ermittelt.

Der Rückstand des einen Parallel-Versuchs wurde benutzt zur Bestimmung des unvergorenen Zuckers in der mit Bleiessig gereinigten Lösung nach Allihn; der andere diente zur Bestimmung des Pentosengehaltes nach Tollens[6], indem die rohe Schlempe mit Salzsäure unter Bildung von Furfurol destilliert wurde. Aus dem übergetriebenen Furfurol, das mit Phlorogluzin gefällt und als Phlorogluzid gewogen wird, berechnet sich der Pentosengehalt.

c. Bestimmung des Osazons. 25 ccm Zuckerlösung wurden mit 2 g Phenylhydrazin, 2 g Eisessig und 1 g Natriumazetat 1 Stunde im siedenden Wasserbad digeriert, nach dem Erkalten im Gooch-Tiegel filtriert und bei 105° getrocknet. Der Schmelzpunkt wurde vor und nach dem Umkrystallisieren aus 60prozentigem Alkohol bestimmt.

d. Bestimmung des spezifischen Drehungsvermögens im Polaristrobometer nach Landolt-Lippich bei ungereinigtem Natriumlicht.

Die gefundenen Zahlen zeigt Tabelle 3.

Tabelle 3.

Verzuckerungen.

No.	Zellulose Art	Zellulose Menge	Stärke der Säure	Dextrose bestimmt durch Reduktion: Menge	Dextrose bestimmt durch Reduktion: In Prozenten der Zellulose	α_D^{20}	Prozente (bezogen auf die durch Reduktion gefundenen Dextrose): Alkohol-Ausbeute (in Proz. der Theorie)	Pentosen	Osazone aus angewandter Dextrose	Unvergorener Zucker durch Reduktion
					%		%	%	%	%
	Reine Dextrose	16.342 g	70 %	15.90 g	97.3	+ 47.3°	77.9	1.5	56.3	—
		17.411 g	65 %	16.14 g	92.7	+ 42.8°	86.3	1.1	63.0	—
1	Baumwolle Troisdorf	9.512 g	70 %	9.97 g	104.8	—	79.0	—	—	—
2	Entfettete Verbandwatte	9.658 g	70 %	10.00 g	103.3	—	84.0	—	—	—
3	Amerikanische reife Rohbaumwolle	8.529 g	65 %	7.81 g	91.6	—	67.9	—	—	18.5
		8.825 g	70 %	8.59 g	97.3	—	74.5	—	—	—
4	Amerikanische Linters	6.569 g	65 %	6.11 g	93.0	—	88.1	—	—	—
		8.892 g	70 %	8.48 g	95.4	—	86.5	—	—	—
6	Kupfer-Seide	13.395 g	65 %	13.910 g	103.8	—	96.4	—	93.2	—
		13.395 g	70 %	13.760 g	102.7	—	97.4	—	84.2	—
7	Viskose-Seide	13.215 g	65 %	12.74 g	96.4	+ 37.2°	84.4	2.7	88.6	—
		13.215 g	70 %	12.94 g	97.9	+ 41.8°	83.9	2.8	83.2	—
8	Ritter-Kellner Zellstoff	13.725 g	70 %	12.44 g	90.6	+ 46.9°	83.1	3.3	85.4	Spuren
		13.725 g	75 %	12.62 g	91.9	+ 46.7°	83.7	3.0	89.7	
9	Strohstoff	11.01 g	70 %	11.08 g	100.6	+ 47.9°	64.9	13.0	80.9	17.4
		11.01 g	75 %	10.86 g	98.7	+ 39.0°	67.5	12.3	79.6	15.3

Ergebnisse der Tabellen 2 und 3.

a. Lösen. Die gereinigten Zellstoffe 1, 2, 5—7 lösten sich ohne jeden Rückstand, 8 und 9 hinterließen einen geringen flockigen Rückstand beim Verdünnen, während die Rohbaumwollen überhaupt nicht völlig in Lösung gingen; bei ihnen wurde deshalb der Rückstand, der zu etwa gleichen Teilen aus organischer Substanz und Asche bestand, abfiltriert und von der angewandten Menge in Abzug gebracht. Da auch Holz nicht völlig in Lösung geht und beim Verdünnen einen sehr erheblichen Niederschlag gibt, dürften diese in Schwefelsäure unlöslichen Teile die Inkrusten der Zellstoffe sein.

b. Dextrose-Werte durch Reduktion. Die mit geringen Schwankungen um die theoretische Ausbeute-Zahl spielenden Werte der Tabelle 2 sind bei den Versuchen der Tabelle 3 sämtlich um 10—15 % zurückgegangen. Der mit reiner Dextrose durchgeführte blinde Versuch zeigt einen ähnlichen Rückgang. Diese Verluste sind bei dem Arbeiten mit Flüssigkeitsmengen von über 10 l unvermeidlich; 15 g Zellulose erfordern etwa 150 g Schwefelsäure zur Lösung, die beim Neutralisieren 210 g Calziumsulfat geben; je intensiver dieser große Niederschlag ausgewaschen wird, desto mehr Wasser ist nachher zu verdampfen und desto größer ist der Verlust durch Zersetzung bei dieser Operation.

c. Vergärung und Pentosengehalt. Der Gärversuch in dem angewandten kleinen Maßstabe ist mit einer verhältnismäßig großen Fehlergrenze behaftet, wie Parallel-Versuche mit reiner Dextrose unter sonst gleichen Bedingungen mit 79—87 % Ausbeute zeigten. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes können die gefundenen Zahlen als Beweis für das alleinige Vorhandensein von gärungsfähigem Zucker gelten, mit folgenden Ausnahmen:

Trotzdem der Ritter-Kellner Zellstoff Nr. 8 und der Strohstoff Nr. 9 nach Opfermann[7] mit 1prozentiger Sodalösung 6 Stunden bei $2^1/_2$ Atmosphären gekocht und dadurch von allen Inkrusten befreit waren, zeigte letzterer dennoch

einen hohen Gehalt an Pentosen und entsprechenden Rückgang in der Alkoholausbeute, ein Befund, der seine Bestätigung in dem durch Reduktion bestimmten Wert für unvergorenen Zucker findet. Es ist die Annahme nicht von der Hand zu weisen, daß bei einzelnen Zellstoffen, besonders dem Stroh, auch Pentosen an dem Aufbau der Zellulose-Molekeln beteiligt sind, daß vielleicht besondere Pentosen-Zellulosen neben den Hexosen-Zellulosen bestehen. Ritter-Kellner-Zellstoff und die aus diesem hergestellte Viskoseseide zeigen einen ebenfalls höheren Pentosengehalt an, als der blinde Versuch mit Dextrose, bei dem das Furfurol wahrscheinlich aus der Hefe und deren Zersetzungsprodukten stammt; ein Versuch mit Hefe allein lieferte dieselben Zahlen.

d. Phenylglukosazon. Die wechselnden Ausbeuten an Phenylglukosazon, wie auch vorgenommene Parallelversuche mit reiner Dextroselösung, zeigen den geringen Wert der Osazonprobe zur quantitativen Dextrose-Bestimmung. Qualitativ dagegen geht aus den in Tabelle 4 zusammengestellten Ergebnissen hervor, daß mit Ausnahme des Strohstoffs die untersuchten Zelluloseearten sämtlich Phenylglukosazon gegeben haben.

Tabelle 4.

Osazone.

No.	Osazon aus	Mikroskopisches Bild		Schmelzpunkt	
		roh	umkryst.	roh	umkryst.
	Reiner Dextrose	Feine	Nadeln	199/207	211/212
	Gekochter Dextrose	Feine	Nadeln	202/203	212/213
1	Baumwolle Troisdorf	Feine	Nadeln	199/200	210/211
7	Viskose-Seide	Feine	Nadeln	202/204	211/213
8	Ritter-Kellner-Zelllstoff	Feine	Nadeln	200/201	211/212
9	Strohstoff	Dicke Nadeln	Keine Nadeln	193/194	204/207

e. Spezifische Drehung. Waren die vorhergehenden Versuche nur ein Beweis dafür, daß (mit Ausnahme des Strohstoffes) aus Cellulose quantitativ vergärbare Hexosen entstanden sind, so liefern die Zahlen für α^{20}_{D} den Nachweis, daß nur Dextrose entstanden ist, allerdings auch nur mit Hilfe eines Analogieschlusses. Das spezifische Drehungsvermögen für Dextrose ($\alpha^{20}_{D} = + 52.5^0$) wurde nicht erreicht, vielmehr blieben alle Zahlen, auch die der gekochten Dextrose, erheblich unter diesem Werte; aber gerade letzterer Umstand berechtigt zu der Annahme, daß auch in den aus Zellstoffen entstandenen Dextroselösungen die wahre Drehung durch geringe Verunreinigungen maskiert wird.

Es sei daran erinnert, daß in reiner Form aus den verzuckerten Lösungen isolierte Dextrose nach Flechsig sowie Ost und Wilkening das richtige Drehungsvermögen zeigte.

Die Zwischenprodukte beim Abbau der Zellulose.

Frühere Untersuchungen, die von Schwalbe[8] eingehend beschrieben sind, stellten fest, daß sich beim Lösen von Zellulose in hochprozentiger Schwefelsäure Verbindungen beider Körper bilden, die von den einen als Adsorptionsverbindungen, von anderen als echte Ester gedeutet wurden. Letztere Ansicht dürfte die richtigere sein, denn eine Adsorptionsverbindung kann nicht wohl wasserlöslich sein; auch ist es gelungen, Salze dieser Ester mit verschiedenen Erdalkalien herzustellen.

Die Abbauzwischenkörper wurden bisher isoliert durch Barytneutralisation der Zellulose - Schwefelsäure - Lösung und Fällung der entstandenen Bariumsalze der Ester mit Alkohol. Die reinen Ester neben Bariumsulfat wurden durch Zersetzung der Bariumsalze mit kochendem Wasser dargestellt.

Es gelang mir, wie schon Hönig und Schubert[9] und Stern[10] versucht hatten, derartige Ester durch direkte Fällung mit Gemischen von Alkohol und Aether zu erhalten.

Die reinen Zellulose-Dextrine wurden aus diesen Estern hergestellt durch Verseifung in kochendem absoluten Alkohol am Rückflußkühler; bei mehrmaliger Erneuerung des Alkohols und völliger Abwesenheit von Wasser gelang es leicht, eine völlige Verseifung ohne weitere Hydrolyse zu erreichen.

Bei der Untersuchung der erwähnten Bariumsalze der Schwefelsäurezellulose - Ester fand Blondeau de Carolles[11], später bestätigt von Hönig und Schubert[9] sowie Stern[10], das konstante Verhältnis von 1 Atom Barium auf 2 Schwefelsäurereste; wurden die Salze gekocht, so schied sich das Barium mit der Hälfte der Schwefelsäure als Bariumsulfat aus, während ein Ester mit dem halben Schwefelsäuregehalt zurückblieb. Diese Tatsachen rechtfertigen die Annahme, daß nur ein Hydroxyl der Schwefelsäure in Ester - Bindung steht.

Unter dieser Annahme wurden die Schwefelsäuregehalte mehrerer Ester mit verschiedenen Molekularverhältnissen berechnet und die Werte in nachstehender Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5.

Berechneter Schwefelsäuregehalt einiger Zellulosesulfate

Gruppen SO_3 OH	auf Gruppen $C_6H_{10}O_5$	H_2SO_4 - Gehalt berechnet
1	5	10.82 %
1	4	13.15 %
1	3	16.84 %
1	2	23.34 %
1	1	41.44 %
2	1	60.86 %
3	1	73.11 %

Zur Isolierung der Abbauprodukte der Zellulose habe ich meine Versuche nach zwei Richtungen durchgeführt:

Einmal sollte durch Fällung mit gleichen Mischungen von Alkohol und Aether die Einwirkung der Bedingungen

Zeit
Temperatur
Säuremenge
Säurekonzentration

untersucht;

zweitens durch fraktionierte Fällung mit Wasser, Alkohol, Aether und deren Gemischen der Umfang und der Verlauf des Abbaus festgestellt werden.

Die erhaltenen Ester und Dextrine wurden auf den Grad ihres Abbaus untersucht durch Bestimmung ihres Reduktions- und spezifischen Drehungsvermögens; bei einigen Versuchen war auch die Ausbeute ein Maßstab für das Fortschreiten des Abbaus. Letzteres sei besonders begründet: Eine Funktion der Molekülverkleinerung ist die zunehmende Löslichkeit, die ihrerseits abhängig ist von der Zusammensetzung des Lösungsmittels nach Säure, Wasser, Alkohol und Aether. Werden bei gleicher Zusammensetzung dieses Systems (wie dies bei den Versuchen der ersten Reihe der Fall war) die Ausbeuten an gefälltem Ester geringer, so ist diese Ausbeuteverminderung der Molekülverkleinerung proportional.

Da der Abbau der Zellulose in einer Hydrolyse besteht, ist er infolge der Wasserbindung mit Kohlenstoffverminderung verbunden, die durch Elementaranalyse nachgewiesen werden könnte. Bei den hochmolekularen Dextrinen ist jedoch die entstehende Kohlenstoffabnahme zu gering, um mit Sicherheit nachgewiesen zu werden, während die niedrigmolekularen Dextrine zu hygroskopisch sind, um sie zur Verbrennung einwandfrei trocknen zu können. Elementaranalysen wurden daher nicht ausgeführt.

Schliemann [21] zeigte, daß durch die Bestimmung der Essigsäure in Azetaten der Dextrine ein verhältnismäßig sicherer Schluß auf den Fortschritt des Abbaus gezogen werden kann.

Wie schon Hönig und Schubert sowie Stern betonen, sind die Schwierigkeiten zur Erzielung gleicher Ergebnisse bei gleichen Versuchsbedingungen sehr groß, wenn nicht unüberwindlich. Die nur wenig verdünnte Schwefelsäure ist ein so heftiges, in seiner Verwendung schwer regulierbares Reagens gegenüber der Baumwollfaser, daß dies verständlich ist. Unter Würdigung dieser Schwierigkeit müssen die folgenden Zahlen bewertet werden.

Versuche.

a. Einfluß der Zeit.

2 g lufttrockene = 1.887 g trockene Nitrierwolle wurden in hohen Stöpselzylindern in 25 ccm 70 prozentiger Schwefelsäure bei 15^0 gelöst und 1—12 Stunden ihrer Einwirkung überlassen. Nach Ablauf dieser Zeit wurde mit 1 l Alkohol-Aether (2:1) gefällt, die überschüssige Schwefelsäure durch kaltes Auswaschen (Abhebern) zunächst mit Alkohol-Aether, schließlich mit reinem Aether entfernt und die gefällten Ester unter Auswaschen mit trockenem Aether abgenuscht und im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Ermittelt wurden Ausbeute, Kupferzahlen und Schwefelsäuregehalt, letzterer bestimmt durch Oxydation des Esters mit rauchender Salpetersäure und Fällung der Schwefelsäure als Bariumsulfat. Die Zahlen sind in Tabelle 6 wiedergegeben.

Entsprechend der Dauer der Säurewirkung zeigt sich die fortschreitende Hydrolyse im Steigen der Kupferzahlen und im Sinken der Ausbeute; die Werte für den Schwefelsäuregehalt nehmen ebenfalls regelmäßig zu, erreichen aber nicht das Monosulfat $C_6H_9O_5 \cdot SO_3 \cdot (OH)$ (s. Tabelle 5).

Eine Proportionale zu dem Sinken der Ausbeute ist das Anwachsen der in Lösung gebliebenen Dextrine, bestimmt aus dem Reduktionsvermögen der Lösung. Diese Bestimmung wurde in der Weise vorgenommen, daß die drei ersten abgeheberten Alkohol-Aether-Mengen zu 2 l vereinigt, und in 25 ccm der Reduktions-Wert nach Allihn ermittelt wurde. (Blinde Versuche hatten die Unempfindlchkeit der Fehling'schen Lösung gegen Alkohol-Aether ergeben.) Die erhaltenen Kupfer-

werte die bei dem verschiedenen Reduktionsvermögen der verschieden weit abgebauten Dextrine nicht auf Kohlehydrate umgerechnet werden können, sind ebenfalls in der Tabelle 6 wiedergegeben; zur besseren Veranschaulichung sind sie zusammen mit den Ausbeutezahlen in ein Schaubild eingetragen.

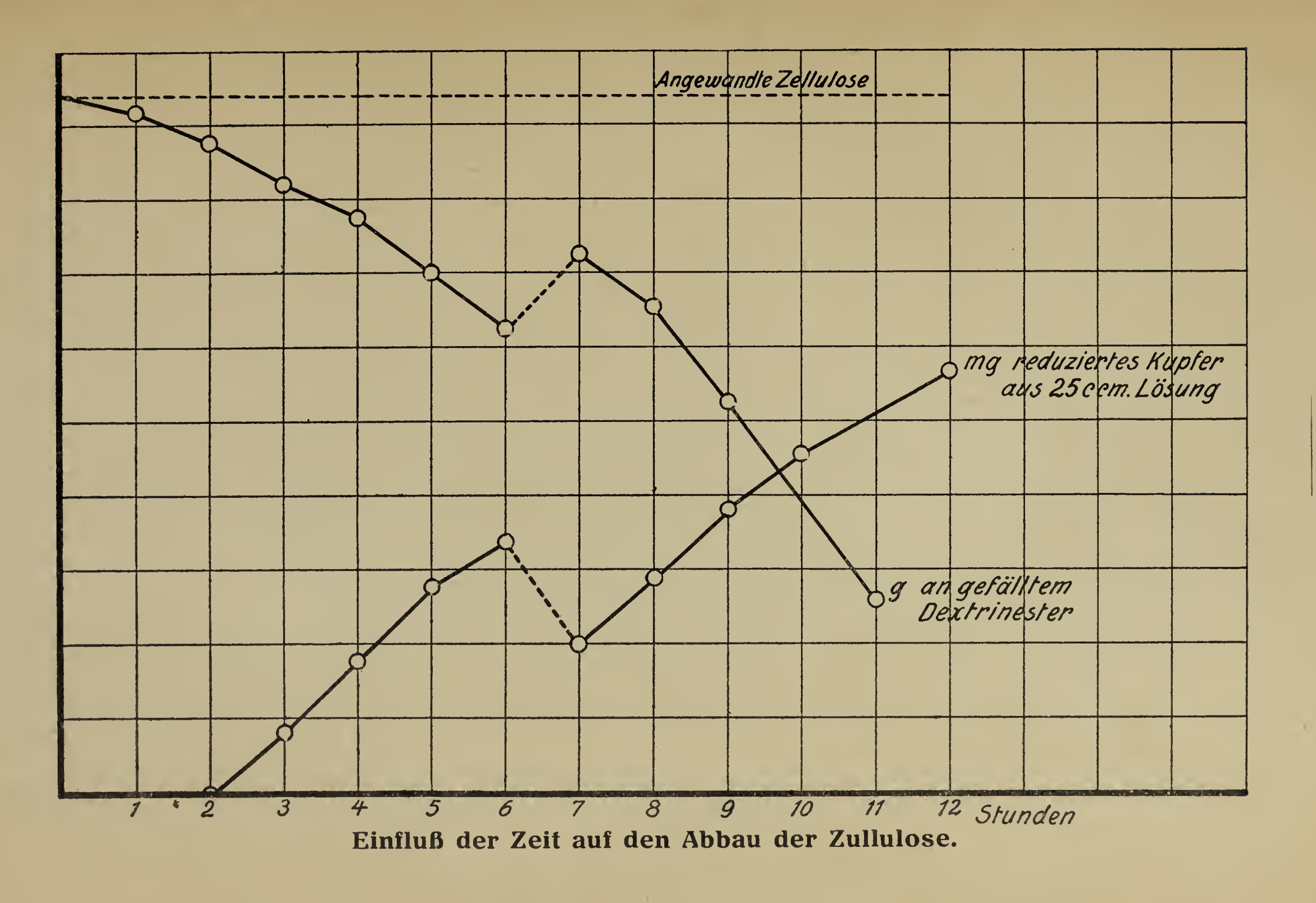
Der auffallende Knick erklärt sich aus den oben erwähnten Schwierigkeiten zur Einhaltung gleicher Versuchsbedingungen; die Versuche 7—12 wurden später als die ersten Versuche durchgeführt, so daß eine geringe Verschiedenheit in der Temperatur oder der Mischung des Fällungsmittels das Zurückschnellen der Werte verursacht haben wird.

Im übrigen wird das Fortschreiten der Hydrolyse und Sulfolyse mit der Zeit gut veranschaulicht.

Tabelle 6.

Einfluß der Zeit beim Lösen mit 70prozentiger Säure.

Stunden	Aubeute aus 1.887 g	korr. Kupferzahl	Alk. Oxyd K. Z.	Schwefelsäure in Proz.	mg Redukt. Cu aus 25ccm Lösung	Bem.
1	1.847 g	12.4	0.9	6.6	—	wasserunlöslich
2	1.761 g	19.7	0.1	8.1	—	„
3	1.651 g	24.6	—	9.6	1.7	wasserlöslich
4	1.566 g	22.4	—	11.7	3.6	„
5	1.410 g	25.9	—	11.4	5.6	„
6	1.274 g	25.9	—	12.8	6.8	„
7	1 477 g	25.2	—	10.5	3.9	„
8	1.322 g	27.8	—	11.0	5.7	„
9	1.074 g	27.5	—	11.0	7.7	„
10	—	—	—	—	9.2	„
11	0.534 g	34.3	—	12.1	—	„
12	—	—	—	—	11.4	„



Einfluß der Zeit auf den Abbau der Zullulose.

b. Einfluß der Säuremenge.

2 g lufttrockene = 1.885 g trockene Nitrierwolle wurden mit steigenden Mengen 70prozentiger Schwefelsäure gelöst; die Versuche a (Tabelle 7) wurden nach 6 Stunden mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und nach 24 Stunden mit Alkohol-Aether gefällt, die Versuche b nach 24 Stunden unmittelbar gefällt. Durch Dekantieren wurde der Niederschlag von der überschüssigen Schwefelsäure befreit und behandelt wie die Ester der Versuchsreihe 5.

Tabelle 7.

Einfluß der Säuremenge.

	Menge d. 70er H_2SO_4	Ester-Ausbeute aus 1.885 g	H_2SO_4 Geh. des Esters in Prozenten	Kupferzahl
a	25 ccm	0.747 g	25.0	5.7
b	„	0.308 g	14.4	
a	50 ccm	0.576 g	22.0	9.0
b	„	0.188 g	17.5	
a	75 ccm	0.574 g	26.2	9.0
b	„	0.187 g	18.2	

Die Tabelle zeigt, daß auch mit dem Steigen der Säuregabe eine entsprechende Steigerung der Abbaugeschwindigkeit eintritt, die aber bei großem Überschuß nicht nennenswert mehr zunimmt.

Hervorzuheben ist der Einfluß der vorherigen Wasserverdünnung bei den Versuchen a: Der Abbau ist so verzögert, daß die Ausbeute an ausgefälltem Ester über das doppelte der Parallelversuche beträgt; der Schwefelsäuregehalt ist beträchtlich höher, so daß die Vermutung nahe liegt,

durch Vermehrung der Säuremenge und entsprechende Verdünnung die Bildung eines Mono- oder Disulfats erreichen zu können. Derartige Versuche gingen jedoch über den Rahmen dieser Arbeit hinaus.

c. Einfluß der Temperatur.

Der Wechsel der Temperatur hat besonders große Unterschiede in der Abbaugeschwindigkeit zur Folge.

Versuche wie die unter a und b angeführten wurden auch hier vorgenommen, gaben aber infolge der Schwierigkeit, Temperaturen in Höhe der Zimmertemperatur 1 Tag lang genau konstant zu halten, keine gut vergleichbaren Werte. Jedenfalls ist als sicher anzunehmen, daß bei 0^0 kaum eine Einwirkung stattfindet, und die Reaktionsgeschwindigkeit bei $+ 10^0$ etwa $^1/_{10}$ derjenigen bei $+ 20^0$ beträgt. Diese Zahlen zeigen auch, weshalb bei nur geringen Schwankungen der Zimmertemperatur große Schwankungen in den Zahlen der andern Versuche auftreten konnten.

d. Säurekonzentration.

Der Einfluß der Säurekonzentration wurde nur qualitativ untersucht.

Am besten eignet sich Schwefelsäure von 70—75 Gewichtsprozent, da diese einerseits genügend schnell quellt und löst, andererseits auch bei längerem Stehen keine erhebliche Zersetzung, kenntlich durch die Bildung dunkler Huminsubstanzen, hervorruft.

Säure unter $60^0/_0$ wirkt bei Zimmertemperatur überhaupt nicht lösend auf Baumwolle, während drei Wochen etwas quellend ein; Säure über $80^0/_0$ wirkt bereits nach kurzer Zeit stark verkohlend.

Hönig und Schubert sowie Stern kommen zu den gleichen Ergebnissen über den Einfluß von Zeit und Säuremenge. Da sie den Grad des Abbaus durch die Rotation von Bariumsalzen der Zelluloseschwefelsäureester bestimmten, während ich ihn durch Reduktion der Ester selbst feststellte, lassen sich die gefundenen Zahlen nicht unmittelbar vergleichen.

Den Einfluß der Temperatur bestimmten die genannten Forscher eingehender, besonders bei höheren Graden; diese Beobachtungen bestätigen das obige Bild.

Gänzlich im Widerspruch zu meinem Befunde steht jedoch die Tatsache, daß Hönig und Schubert an Dextrinen, die sie durch direkte Fällung von Estern durch Alkohol und deren alkoholische Verseifung erhalten hatten, mit steigender Herstellungstemperatur bei steigendem Drehungsvermögen eine Verringerung des Reduktions-Vermögens feststellten, eine Tatsache, die von Stern nicht bestätigt wurde.

Im Einklang mit den Befunden von Hönig und Schubert stehen auch meine Werte für den Schwefelsäuregehalt, währendStern ausBarium- und Schwefelsäurebestimmungen der mehrfach genannten Bariumsalze schließt, eine Zellulosedisulfosäure erhalten zu haben.

Fraktionierte Fällung.

Zum Nachweis des Umfangs der Hydrolyse in einem bestimmten Zeitpunkt dienten fraktionierte Fällungen der Zellulose-Schwefelsäure-Lösung mit Wasser, Alkohol, Aether und deren Gemischen. Bei der flockigen, schleimigen Natur der entstehenden Niederschläge war es nur in einigen Fällen möglich, Niederschlag und Lösung durch Filtrieren zu trennen wozu sich Absaugen auf Leinenfiltern bewährte; in den meisten Fällen mußte dekantiert werden, wozu erhebliche Mengen Alkohol-Aether und großer Zeitaufwand nötig war.

Zur Vermeidung von Schwefelsäure-Abspaltung wurde kalt mit Alkohol resp. Alkohol-Aether gewaschen und unter wasserfreiem Aether getrocknet. Mit der Abnahme der Schwefelsäure, des Elektrolyten, in der Waschflüssigkeit nahm die kolloide Löslichkeit der gefällten Ester zu, so daß sie nur durch erhöhte Zugabe von Aether ausgeflockt werden konnten. Zum Schluß wurde unter Waschen mit Aether schnell an der Nutsche filtriert und im Vakuum über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Ester, vor allem weiterer Abbaustufen, waren äußerst hygroskopisch.

1. Fällung mit Wasser und Alkohol nach 2 Stunden.

30 g lufttrockene = 28.5 g trockene Nitrierwolle wurden in der Reibschale in 300 ccm 70prozentige Schwefelsäure auf einmal eingetragen und nach 2 Stunden mit 500 ccm Wasser gefällt. Die vorübergehend auf 30° gestiegene Temperatur wurde auf + 10° gehalten. Der auf Leinenfiltern abgesaugte Niederschlag wurde mit Wasser verrieben und durch Dekantieren mit Wasser, dann Alkohol von der überschüssigen Schwefelsäure befreit. Nach dem Filtrieren und Auswaschen mit Aether und Trocknen im Vakuum ergaben sich 5.36 g eines Amyloid ähnlichen Körpers mit der

Alkalioxydkupferzahl 0.9, der
korrigierten Kupferzahl 16.0 und dem
Schwefelsäuregehalt 4.7 %.

Das erhaltene Filtrat wurde sofort mit $2^1/_2$ l Alkohol versetzt und der gefällte Niederschlag ausgewaschen. Erhalten wurden 0.45 g wasserlöslichen Esters mit der

Kupferzahl 43.0 und dem
Schwefelsäuregehalt 7.9 %

Ausbeute aus 28.5 g Baumwolle:
5.36 g Fällung 1
0.45 g „ 2
5.81 g Summe
22.7 g Verlust.

2. Fällung mit Alkohol und Aether nach 20 Stunden.

a. 30 g lufttrockene = 28.5 g trockene Nitrierwolle wurden in 300 ccm 70prozentiger Schwefelsäure gelöst und nach 20stündigem Stehen bei 15—18° mit 2 l Alkohol gefällt. Der wasserlösliche Ester wurde wie gewöhnlich von überschüssiger Säure befreit; es ergaben sich 3.1 g von der spezifischen Drehung in wässeriger Lösung $\alpha\,^{20}_{D} = +15.4^0$ und der Kupferzahl 37.8.

Ein Teil des Esters wurde durch Kochen in Alkohol am Rückflußkühler verseift; da der vorher völlig wasserlösliche Ester hierdurch in zum Teil wasserunlösliches Zellulose-

dextrin übergegangen war, wurde nach der Löslichkeit getrennt:

40 % wasserlösliches Dextrin gaben
die Kupferzahl 57.9
60 % wasserunlösliches Dextrin gaben
die Kupferzahl 43.5.

(Eine Alkali-Oxydkupferzahl gab der unlösliche Körper nicht, sondern löste sich in der alkalischen Kupferlösung völlig auf.)

Die bei den Dextrinen erhaltenen höheren Kupferzahlen erklären sich aus der Berechnung: die Kupferzahlen wurden bezogen auf die gesamte angewandte Substanz; beim Ester kamen infolge des Schwefelsäuregehaltes weniger Aldehydgruppen auf die Gewichtseinheit, so daß die Kupferreduktion hierdurch verringert wurde.

b. Aether Fraktion 1.

Die klare alkoholische Lösung wurde mit $1^1/_2$ l Aether versetzt; gefällt wurden 0.3 g wasserlöslicher Ester mit $\alpha^{20}_{D} = + 21.1^0$ und der Kupferzahl 33.4.

c. Aether Fraktion 2.

Auf weiteren Zusatz von 4 l Aether fielen zunächst große Flocken aus, die sich zu einem zähen Syrup zusammenballten. Durch Lösen in wenig Wasser und nochmaliges Ausfällen gelang es nicht, den Ester flockig abzuscheiden; er wurde deshalb zu 250 ccm gelöst und die Bestimmungen mit der Lösung vorgenommen.

Die Trockensubstanz, bestimmt durch Einengen bei 60^0 und Trocknen des Esters im Vakuum, betrug 4.5 g.

Kupferzahl: 118.9
Schwefelsäuregehalt: 18.9 %
Spezifische Drehung $\alpha^{20}_{D} = + 54.3^0$.

Ausbeute aus 28.5 g Baumwolle

3.1 g	Fällung 1
0.3 g	„ 2
4.5 g	„ 3
7.9 g	Summe
20.6 g	Verlust

3. Fällung mit Alkohol und Aether nach 24 Stunden.

a. 40 g lufttrockene = 38 g trockene Nitrierwolle wurden in 320 ccm Schwefelsäure von 70 % gelöst und nach 24 Stunden mit 2 l Alkohol gefällt. Der abgenuschte und mehrmals mit Alkohol gedeckte Niederschlag wurde in absoluter alkoholischer Schlämmung durch 3stündiges Kochen am Rückflußkühler mit zweimaliger Erneuerung des Alkohols verseift. Aus dem wasserlöslichen Ester war ein fast wasserunlösliches Dextrin geworden; gewonnen wurden 13.8 g mit der korrigierten Kupferzahl 41.0 und der Alkalioxydkupferzahl 0.4.

b. 1. Aether-Fällung. Das Filtrat von a wurde mit 2 l Aether versetzt, die abgeschiedenen Flocken mit Aether gewaschen und unter absolutem Aether getrocknet und zerrieben, da sie zu einem harten Kuchen zusammengeballt waren. Wegen der großen Wasseranziehung wurde ein Teil des Esters sofort in absolutem Alkohol verseift, der Rest im Vakuum getrocknet.

Gesamtausbeute an Ester 7.5 g, mit 13.9 % Schwefelsäure, Kupferzahl 39.8 und $\alpha^{20}_{D} = + 20.1^0$.

Die Zahlen des entsprechenden Dextrins sind: Kupferzahl 43.9 und $\alpha^{20}_{D} = + 21.1^0$.

c. 2 Aether-Fällung. Das in Lösung Gebliebene von der 2. Fällung wurde mit 2 l Waschaether und weiteren 2 l Aether versetzt. Die ausgeschiedenen Flocken ballten sich sofort zu einem zähen Syrup zusammen, wurden daher mit wenig Wasser aufgenommen und nochmals gefällt und aus der nun entstehenden kolloiden Lösung mit Kieselguhr ausgeflockt. Nach dem Filtrieren wurde der Ester aus der Guhr herausgelöst und zu 250 ccm aufgefüllt.

Erhalten wurden 1.2 g Ester mit 11.8 % Schwefelsäure, der Kupferzahl 60.5 und $\alpha^{20}_{D} = + 28.2^0$.

Ausbeute aus	38.0 g	Baumwolle
	13.8 g	Fällung 1
	7.5 g	„ 2
	1.2 g	„ 3
	22.5 g	Summe
	15.5 g	Verlust.

Charakteristisch ist für alle drei Versuchsreihen, daß vom Ausgangsmaterial höchstens 60 % durch die Fällungen wieder erhalten wurden; der Rest steckt in Form von noch weiter abgebauten Dextrinen, wahrscheinlich zum Teil als Glukosesulfat in den Mutterlaugen.

Die Schwefelsäure-Ester sind leichter in Wasser löslich als die zugehörigen Dextrine; die Grenze der Löslichkeit für erstere liegt etwa bei der Kupferzahl 20, für Dextrine bei der Kupferzahl 43.5.

Weitere Verzuckerung der Dextrine.

Eine wichtige Aufgabe war es nun, festzustellen, ob die gefällten Schwefelsäure-Ester und die Dextrine noch echte Kondensationsprodukte der Dextrose sind, d. h., ob sie sich vollständig zu Dextrose verzuckern lassen.

Es ergab sich, daß die wasserlöslichen Ester und Dextrine ohne weiteres durch Erhitzen mit verdünnter 1prozentiger Säure zu Dextrose abgebaut wurden, während die wasserunlöslichen Körper erst wieder der Quellung und Lösung mit hochprozentiger Schwefelsäure unterworfen werden mußten.

Die Verzuckerung geschah in der oben beschriebenen Weise im Autoklaven; es wurde in der sauren Flüssigkeit der Reduktionswert nach Allihn bestimmt und auf das vorhandene Kohlehydrat berechnet.

	Kupferzahl	
	vor	nach
	der Verzuckerung	
Ester	46.3	183
Ester	68.7	186
Dextrin	43.9	178

Nach der Allihn'schen Tabelle ist die Kupferzahl in den angewandten Konzentrationen für Dextrose etwa 185—190; die Zahlen sind unter Berücksichtigung der unvermeidlichen Verluste genügender Beweis für eine vollständige weitere Verzuckerung zu Dextrose.

Tabelle 8.

Zusammenstellung der fraktionierten Fällungen.

	Kupferzahl Gefällt nach			Schwefelsäuregehalt Gefällt nach			α_D^{20} Gefällt nach		
	2^h	20^h	24^h	2^h	20^h	24^h	2^h	20^h	24^h
Ester									
Wasserfällung	16 0	—	—	4.7 %	—	—	—	—	—
Alkoholfällung	43.0	37.8	—	7.9 %	—	—	—	$+15.4^0$	—
Aetherfällung 1	—	33.4	39.8	—	—	13.9 %	—	$+21.1^0$	$+20.1^0$
desgl. 2	—	118.9	60.5	—	18.9 %	11.8 %	—	$+54.3^0$	$+28.2^0$
Dextrin									
Alkoholfällung									
in Wasser unlöslich	—	43.5	—	—	—	—	—	—	—
„ „ löslich	—	57.9	41.0	—	—	—	—	—	—
Aetherfällung	—	—	43.9	—	—	—	—	—	$+21.1^0$

Fraktionierte Fällung mit nachfolgender Azetylierung.

a. Herstellung der Zellulosedextrine.

Wasserunlösliche Dextrinfraktion I.

100 g Nitrierwolle wurden bei 10—15° mit 800 ccm Schwefelsäure von 70% verrieben und nach 12 Stunden derart gefällt, daß eine zunächst mit wenig Alkohol erhaltene steife Emulsion mit im ganzen 4 l Alkohol vordünnt wurde. Der ausgeschiedene Ester wurde abgepreßt, mit Alkohol ausgedeckt und durch Kochen mit absolutem Alkohol bei vierfacher Erneuerung desselben verseift. Aus dem Dextringemenge wurde der geringe wasserlösliche Anteil durch Extrahieren mit wenig Wasser entfernt, letzteres durch Dekantieren mit Eisessig verdrängt und das Produkt als Paste in Eisessig mit etwa 44% Trockengehalt zur Azetylierung verwendet.

Wasserlösliche Dxtrinfraktion II.

Das alkoholische Filtrat wurde mit dem Waschalkohol (1 l) und 2 l Aether versetzt und der ausgeschiedene zähe, an der Luft zerfließliche Kuchen durch mehrwöchentliches Aufbewahren unter häufig erneutem, absoluten Aether getrocknet und zerkleinert und zugleich von der mitgerissenen Schwefelsäure befreit.

Wasserlösliche Dextrinfraktion III.

Ebenso wurde eine dritte Fraktion, die durch Versetzen mit weiteren 4 l Aether gefällt war, getrocknet und gewaschen. Beide Ester wurden durch Kochen mit absolutem Alkohol verseift, mit Aether abgenutscht und gewaschen; sie stellten ein äußerst hygroskopisches Pulver dar.

Die Azetylierung erfolgte unter Schwefelsäurekontakt nach folgender Vorschrift:

10 g lufttrockene Substanz wurden in einem Stöpselglase mit 70 g Essigsäureanhydrid angerieben, in Eiswasser gestellt und mit einer gleichfalls auf 0° abgekühlten Mischung von 0.6 g Schwefelsäure (6% des Kohlehydrats) in 30 g Eisessig portionsweise versetzt. Die Substanz ging leicht unter Esterbildung in Lösung, wobei die Temperatur nicht über 25° stieg. Das Gemisch wurde bei Zimmertemperatur

sich selbst überlassen und nach 20 Stunden durch ein kleines Glaswollfilter zur Fällung in ein großes mit Wasser gefülltes Becherglas filtriert. Dies Filtrieren erwies sich als notwendig, da beim Verseifen der Ester kleine Körnchen am Kolben festgebrannt und durch die abgespaltene Schwefelsäure etwas verkohlt waren und deshalb bei der Azetylierung nicht angegriffen wurden. Die wässerige Azetat-Emulsion wurde bei etwas erhöhter Temperatur digeriert, nach dem Absitzen abgenutscht, die Azetate bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mit kaltem Wasser an der Nutsche gewaschen und zwischen Fliespapier an der Luft getrocknet. Ausbeutezahlen wurden nicht berechnet, da wegen der erwähnten geringen Verkohlung des Ausgangsmaterials die tatsächlich azetylierte Menge Dextrin nicht festzustellen war.

Zahlreiche, vor und gleichzeitig mit dieser Arbeit von Klein[12] durchgeführte Azetylierungen hatten ergeben, daß bei Einhaltung der vorstehend beschriebenen Arbeitsweise bei nur 20stündiger Einwirkung des Azetylierungsgemisches ein weiterer Abbau der Zellulose resp. Zellulose-Dextrine kaum stattfindet.

Die Bestimmung der Essigsäure erfolgte nach der Methode der sauren Verseifung mit 1:1 Volumen verdünnter Schwefelsäure und Wasserdampfdestillation der abgespaltenen Essigsäure[2].

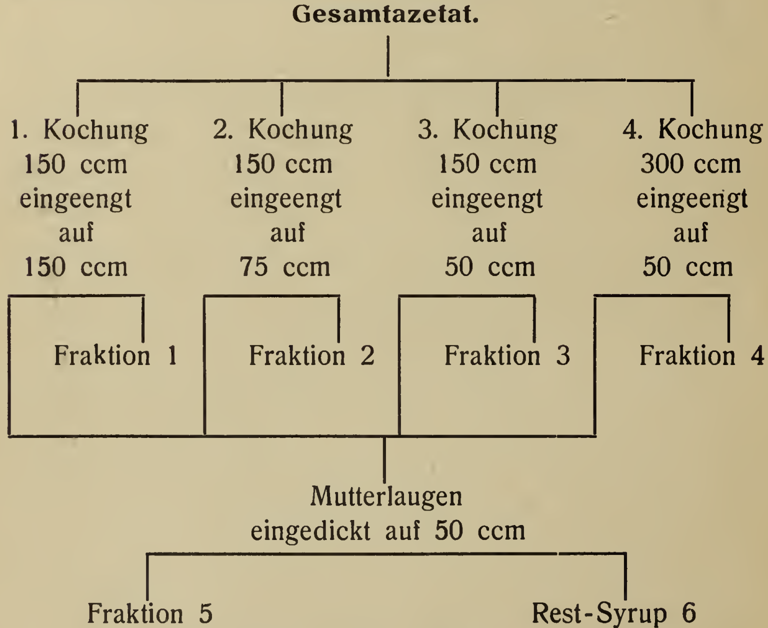
Etwa 1 g Azetat wird in einem Wägegläschen mit 10 ccm der verdünnten Schwefelsäure verrührt, nach 24 Stunden in eine Retorte mit gebogenem Hals gespült und auf 75 ccm verdünnt. Unter Innehaltung dieses Volums werden im Dampfstrom etwa 700 ccm pro Stunde übergetrieben und mit $\frac{n}{5}$ Barytwasser mit Phenolphtaleïn als Indikator titriert; das während der ersten vier Stunden Übergegangene wird ohne Abzug als Essigsäure in Rechnung gesetzt. Dem Wasser des Dampfkessels sind zur Bindung von Kohlensäure nach dem Auskochen noch einige ccm Natronlauge zugesetzt worden.

Azetylierung I.

Wasserunlösliche Dextrinfraktion I.

Das nach der angegebenen Vorschrift erhaltene Azetat wurde erschöpfend mit steigenden Mengen 95 prozentigen Alkohols ausgekocht (siehe Schema); die einzelnen Filtrate wurden eingeengt, die Azetate durch Erkalten abgeschieden und abgesaugt und der einzelnen Fraktionen Drehungsvermögen in Chloroform bestimmt; der nichts mehr abscheidende Restsyrup wurde eingedunstet und unter Entfärbung mit Blutkohle mit Chloroform aufgenommen. Die Bestimmung der Trockensubstanz geschah durch Eindicken der Hälfte der erhaltenen Chloroformlösungen, und Trocknen bei 105^0; die Reste wurden vereinigt, abgedunstet und zerrieben und zur Bestimmung von Drehungsvermögen und Essigsäure des Gesamtalkohollöslichen benutzt.

Gesamtazetat.



Das nach dem Ausziehen mit siedendem Alkohol verbleibende Azetat war völlig azetonlöslich; eine Fraktionierung ließ sich nicht durchführen.

Die erhaltenen Werte zeigt Tabelle 9; ihre Spalten sind mit den Größen der Formel $\alpha_D^{20} = \frac{\alpha \cdot 100}{p \cdot q}$ bezeichnet.

Tabelle 9.

Azetylierung der wasserunlöslichen Dextrinfraktion I.

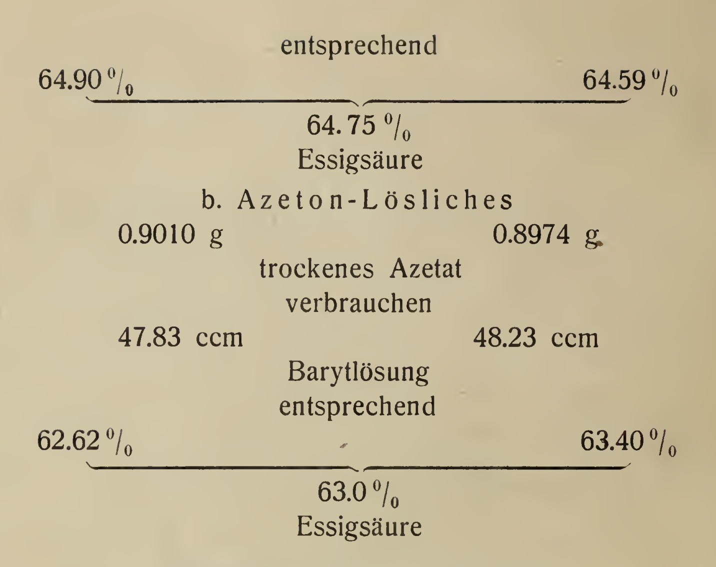
Fraktion		Ausbeute g	α	d	p g	α_D^{20}	Schmelz-Punkt
Gesamtazetat		14.857	—2.16⁰	4	6.2120	— 8.7⁰	230/250⁰
Alkohol-löslich	1	1.4931	—0.48⁰	4	2.9862	— 4.0⁰	
	2	0.9410	—0 32⁰	4	2.3525	— 3.3⁰	
	3	0.4330	—0.11⁰	3	1.4433	— 1.9⁰	
	4	0.2643	—0.15⁰	2	1.3215	— 1.4⁰	
	5	0.4238	—0.14⁰	2	2.1690	— 0 8⁰	
	6	0 5572	+0.12⁰	1	2.2284	+ 0.7⁰	
„ Gesamt		4.0124	—0.32⁰	2	3.1188	— 2.1⁰	145/160⁰
Azetonlöslich		9.2498	—4.61⁰	4	9.2498	— 12.6⁰	über 250⁰

Die Schmelzpunkte waren sehr unscharf; in der Tabelle sind der Beginn des Sinterns und das völlige Schmelzen angegeben.

Bei den Bestimmungen der Essigsäure wurden sämtliche Versuche titriert mit einer annähernd $\frac{n}{5}$ Barytlauge, von der 1 ccm — 0.0096362 g Schwefelsäure oder 0.011797 g Essigsäure entsprach.

a. Alkohol-Lösliches

1.2797 g		0.9360 g
	trockenes Azetat verbrauchen	
70.39 ccm		51.25 ccm
	Barytlösung	



entsprechend

64.90 % — 64.59 %

64.75 %

Essigsäure

b. Azeton-Lösliches

0.9010 g — 0.8974 g

trockenes Azetat

verbrauchen

47.83 ccm — 48.23 ccm

Barytlösung

entsprechend

62.62 % — 63.40 %

63.0 %

Essigsäure

Azetylierung II. und III.

Die nach der angegebenen Vorschrift erhaltenen Azetate wurden mit Aether, worin ein Teil löslich war, ausgezogen, die aetherische Lösung abgedunstet und zur Bestimmung der Drehung mit Chloroform aufgenommen. (Zur Essigsäurebestimmung reichte die Menge nicht aus).

Der völlig alkohollösliche Rest wurde in drei Fraktionen geteilt und deren Drehung usw. bestimmt; die erhaltenen Zahlen finden sich in den Tabellen 10 und 11.

Die aetherlöslichen Anteile der Azetate II und III dürften den Glukoseazetaten nahestehen, da sie mit diesen den niedrigen Schmelzpunkt und das hohe Drehungsvermögen gemeinsam haben; vielleicht sind sie infolge nicht ausreichender Azetylierung ein Gemisch von Glukosepent- und Tetrazetat. Wirklich ausgebildete Krystalle wurden bei keiner Fraktion erhalten; sämtliche Körper zeigten sich unter dem Mikroskop als Kugeln unbestimmter Größe.

Tabelle 10.

Azetylierung der Dextrinfraktion II von mittlerer Löslichkeit.

Fraktion		Ausbeute g	α	d	p g	α_D^{20}	Schmelz-Punkt
Aetherlöslich		2.0844 = 21.8%	+12.03°	2	6.948	+ 86.6°	55/60°
Alkohol-löslich	1	7.7614	+10.87°	4	7.7614	+ 35.0°	
	2	3.1106	+ 6.33°	2	7.7764	+ 40.7°	
	3	4.7290	+ 4.37°	1	9 4580	+ 46.2°	
„ Gesamt			+10.84°	4	6.4442	+ 42.1°	100/120°

1.0765 g des trockenen alkohollöslichen Azetats verbrauchen 64.06 ccm Barytlösung entsprechend 70.2 % Essigsäure.

Tabelle 11.

Azetylierung der Dextrinfraktion III von größerer Löslichkeit.

Fraktion		Ausbeute g	α	d	p g	α_D^{20}	Schmelz-Punkt
Aetherlöslich		0.7020 = 7.2 %	+ 3.21°	2	2.340	+ 68.6°	70/75°
Alkohol-löslich	1	7.8116	+ 6.22°	2	7.8116	+ 39.8°	
	2	1.4658	+ 5.77°	2	4.8852	+ 59.1°	
	3	1.8498	+ 7.52°	2	6.1664	+ 61.0°	
„ Gesamt			+ 6.26°	2	5.6684	+ 55.2°	90/110°

0.9641 g des trockenen alkohollöslichen Azetates gebrauchen 59.05 ccm Barytlauge entsprechend 72.2 % Essigsäure.

Die wesentlichsten bei den Azetylierungen erh. Werte seien der Übersichtlichkeit halber nochmals in belle 12 zusammengefaßt.

Tabelle 12.

Ergebnisse der Azetylierung.

Fraktion	Schmelzpunkt	α_D^{20}	Essigsäure-Gehalt
Azetonlöslich I	über 250°	— 12.7°	63.0 %
Alkohollöslich I	140—160°	— 2.1°	64.7 %
„ II	100—120°	+ 42.1°	70.2 %
„ III	90—110°	+ 55.2°	72.2 %
Aetherlöslich III	70—75°	+ 68.6°	—
II	55—60°	+ 86.6°	—

Die sich aus vorstehenden Versuchen ergebenden Schlußfolgerungen über die Art des Abbaus der Zellulose seien kurz zusammengefaßt.

Die Geschwindigkeit des Abbaus ist abhängig von den Faktoren.

Temperatur
Zeit
Säurekonzentration
und in geringem Maße
Säuremenge.

Charakteristisch für die Hydrolyse mit Schwefelsäure ist der weite Umfang der Reaktion, das Vorhandensein von Körpern sehr verschiedener Abbaustufen sowohl nach verhältnismäßig kurzer als auch nach langer Einwirkung der Säure.

Eine chemische Erklärung hierfür ist die Annahme, daß wie bei der Stärke gleich zu Anfang Glukose von den langen Ketten abgespalten wird; hiermit stände im Einklang, daß

Lebenslauf.

Ich, Hermann Mühlmeister, wurde am 24. Juni 1885 als Sohn des Kaufmanns Adolf Mühlmeister zu Hannover geboren. Von Ostern 1892 bis Ostern 1904 besuchte ich die realgymnasiale Abteilung der Leibnizschule zu Hannover und verließ sie mit dem Reifezeugnis. An der Königlichen Technischen Hochschule zu Hannover studierte ich von Ostern 1904 bis Ostern 1907 Chemie und besuchte nach bestandenem Vorexamen im S. S. 1907 die Großherzogliche Technische Hochschule zu Darmstadt. Vom Herbst 1907 ab diente ich beim Telegraphen-Bataillon Nr. 1 in Berlin, kehrte 1908 nach Hannover zurück und bestand im Herbst 1909 das Diplom-Examen. Bis zum Juni 1910 war ich bei Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Ost als Privatassistent tätig, erledigte dann meine militärischen Uebungen und begann im Herbst 1910 die vorliegende Arbeit im chemisch technischen Institut. Von 1911 an war ich in der Spritfabrik und Melassebrennerei von Kraul & Wilkening in Anderten bei Hannover zunächst als Chemiker, später als Prokurist und Betriebsleiter angestellt.

Tag der mündlichen Prüfung: 13. März 1913.

